

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-112759

(43)Date of publication of application : 23.05.1987

(51)Int.Cl.

C22C 38/52

C22C 38/00

C22C 38/54

H01J 29/07

(21)Application number : 60-252061

(71)Applicant : NIPPON MINING CO LTD

(22)Date of filing : 12.11.1985

(72)Inventor : YUKI NORIO

KAMIO MORINORI

TSUJI MASAHIRO

(54) SHADOW MASK

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a shadow mask capable of producing excellent color picture tubes having superior productivity and causing no deterioration in color purity by providing a composition containing each prescribed purity amount of C, Si, Al, Mn, Ni, Cr, and Co and having the balance essentially Fe.

CONSTITUTION: The shadow mask is formed of Fe-Ni-Cr-Co alloy consisting of, by weight, $\leq 0.10\%$ C, $\leq 0.30\%$ Si, $\leq 0.30\%$ Al, $0.1W1.0\%$ Mn, $30W34\%$ Ni, $1.0W4.0\%$ Cr, $2.0W5.0\%$ Co, and the balance Fe with inevitable impurities. Further, the grain size of this shadow mask is regulated to grain size No.5.0 and above. In manufacturing shadow masks by preannealing method, superior effects can be produced on resonance resistance and buckling resistance as well by regulating the above-mentioned grain size number to 5.0 and above.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-112759

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)5月23日

C 22 C 38/52

38/00

38/54

H 01 J 29/07

R-7147-4K

Z-6680-5C 審査請求 未請求 発明の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 シャドウマスク

⑰ 特 願 昭60-252061

⑱ 出 願 昭60(1985)11月12日

⑲ 発 明 者 結 城 典 夫 神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日本鉱業株式会社倉見工場内

⑳ 発 明 者 神 尾 守 則 神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日本鉱業株式会社倉見工場内

㉑ 発 明 者 辻 正 博 神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日本鉱業株式会社倉見工場内

㉒ 出 願 人 日本鉱業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 並川 啓志

明 細 書

1. 発明の名称

シャドウマスク

2. 特許請求の範囲

(1) 重量%でC 0.10%以下, Si 0.30%以下, Al 0.30%以下, Mn 0.1~1.0%, Ni 30~34%, Cr 1.0~4.0%, Co 2.0~5.0%, 残部Fe及び不可避的不純物からなるシャドウマスク。

(2) 重量%でC 0.10%以下, Si 0.30%以下, Al 0.30%以下, Mn 0.1~1.0%, Ni 30~34%, Cr 1.0~4.0%, Co 2.0~5.0%, 残部Fe及び不可避的不純物からなり, 結晶粒度が結晶粒度番号で5.0以上であることを特徴とするシャドウマスク。

(3) 重量%でC 0.10%以下, Si 0.30%以下, Al 0.30%以下, Mn 0.1~1.0%, Ni 30~34%, Cr 1.0~4.0%, Co

2.0~5.0%及びTi, Zr, Mo, Nb, B, V, Be, のうち1種または2種以上を総計で0.01~1.0%, 残部Fe及び不可避的不純物からなるシャドウマスク。

(4) 重量%でC 0.10%以下, Si 0.30%以下, Al 0.30%以下, Mn 0.1~1.0%, Ni 30~34%, Cr 1.0~4.0%, Co 2.0~5.0%及びTi, Zr, Mo, Nb, B, V, Be, のうち1種または2種以上を総計で0.01~1.0%, 残部Fe及び不可避的不純物からなり, 結晶粒度が結晶粒度番号で5.0以上であることを特徴とするシャドウマスク。

3. 発明の詳細な説明

(目 的)

本発明はカラーテレビ用受像管に用いられるシャドウマスクに関する。

(従来技術及び問題点)

一般にカラーテレビ受像管用シャドウマスク材には低炭素ノムド冷延鋼板や低炭素Alキルド冷延鋼板が用いられているが, 最近これらの材料よ

り低熱膨張特性を有しているFe-Ni系アンバー合金が提案され、工業上の使用も試みられている。

カラー受像管を動作させた際、シャドウマスクの開孔を通過する電子ビームは全体の1/3以下であり、残りの電子ビームはシャドウマスクに射突してシャドウマスクは時として80℃にも達する程に加熱される。この際シャドウマスクの熱膨張によって色純度の低下が生じるわけであるが、Fe-Ni系アンバー合金の使用によりこの熱膨張を軽減しようというものである。

しかし、このFe-Ni系アンバー合金はプレス成型性の悪さ、耐共振性の悪さと耐座屈性の悪さという欠点を持っており、実用化の大きな障害となっている。

そこで、本発明者らはCrを含有させることによりプレス成型性、耐共振性、耐座屈性を改善したFe-Ni-Cr系アンバー合金を発明した。ところが、このFe-Ni-Cr系アンバー合金はプレス成型性、耐共振性、耐座屈性の点で著し

い改善が見られたが、熱膨張係数は従来のFe-Ni系アンバー合金に比べて若干劣っていた。

しかるに、最近のカラー受像管の高精細度化が進められている中ではこのような改良型のFe-Ni-Cr系アンバー合金であっても熱膨張係数の低下の不十分さが指摘される状況にある。したがって、Fe-Ni系アンバー合金、Fe-Ni-Cr系アンバー合金のどちらの合金を用いても、満足できるカラー受像管の製造が実現できていない状態である。本発明を提示するに当たり、これらのFe-Ni系アンバー合金及びFe-Ni-Cr系アンバー合金の持つ問題点をさらに具体的に述べる。

まず、Fe-Ni系アンバー合金の問題点であるが、第1はプレス成型性の悪さである。一般にシャドウマスクの製造は、おおよそエッチングによる穿孔する工程とプレス成型性を付与する工程と、その他処理等の工程からなるが、Fe-Ni系アンバー合金はAlキルド鋼やリムド鋼やFe-Ni-Cr系アンバー合金とは焼鈍軟化特

性が異なり、通常の焼鈍では十分に耐力が低下しないという問題が生じる。その結果、スプリングバックが生じ形状に微妙な狂いを生じるうえに、局所的な歪みが残留するため球面成型性が劣ってしまう。Fe-Ni系アンバー合金の場合、1000

℃以上の高温で焼鈍を行っても耐力は24 kg/mm²位までしか低下せず、金型等のプレス条件をいろいろ変えてみても成型性を向上させることが難しい。工業的に安定してプレス成型ができ良好なシャドウマスクを得るためには、プレス成型前の耐力が20 kg/mm²以下であることが必要とされている。

第2は、耐共振性の悪さである。共振現象とはシャドウマスクをカラー受像管に組立てた際、スピーカーの音等の外部振動によりシャドウマスク自体が共振してしまう現象であり、その結果、シャドウマスクの孔と電子ビームの微妙な位置関係がずれ、色純度の低下につながるものである。従来からFe-Ni系アンバー合金は、低周波数で

共振し、また振動の減衰も遅いことが問題となっていたが、その原因は次の2点である。1点目は、Fe-Ni系アンバー合金のヤング率が低いことで、ヤング率が低いことが共振周波数を低下させている。2点目は、第1の問題点と共通するところもあるが、球面成型性が悪いことである。すなわち、Fe-Ni系アンバー合金は、プレス成型性が悪く球面成型性が劣るため、成型後の球面に局所的な歪が残留し、さらには局所的なへこみやたるみが生じ、これがマスク全体の振動の減衰を著しく遅らせる原因となっている。なお、最近の本発明者らの研究によると、耐共振性にはヤング率よりもむしろ球面成型性の方が大きく影響を及ぼすことが確認されている。

第3は、耐座屈性の悪さである。座屈というのは特にシャドウマスクが大型の場合に問題とされており、成型後シャドウマスクの特に中央部がカラー受像管組立て時のわずかな衝撃や応力でヘタリを生じるものであり、ヤング率が低く、結晶粒が大きいほど座屈しやすい。Fe-Ni系アンバ

一合金は耐力の低下を狙うため高温での焼鈍を行わざるを得ず、このため結晶粒が粗大化してしまい、また上記のようにヤング率も低いので座屈が一層おこりやすくなっている。

次にFe-Ni-Cr系アンバー合金の問題点であるが、Fe-Ni-Cr系アンバー合金は適切な焼鈍により耐力は 20 kg/mm^2 以下に低下し、また、ヤング率もFe-Ni系アンバー合金より高いため、プレス成型性、耐共振性とも問題はない。しかし、Crを含有するため熱膨張係数 $\alpha_{0.1-1.0} = 3.0 \sim 6.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ となり、Fe-Ni系アンバー合金の $\alpha_{0.1-1.0} = 1.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ よりも大きくなってしまふ。そのため、色純度は、従来のAlキルド鋼やリムド鋼に比べれば大幅に向上しているものの、Fe-Ni系アンバー合金に比べるとまだ不十分といわざるを得ない。前述のように今後、さらに高精細度化が進むことが予想されるので熱膨張係数は $\alpha_{0.1-1.0}$ が $3.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが望まれる。

(構成)

ウマスク及び重量%でC 0.10%以下、Si 0.30%以下、Al 0.30%以下、Mn 0.1~1.0%、Ni 30~34%、Cr 1.0~4.0%、Co 2.0~5.0%にTi、Zr、Mo、Nb、B、V、Beのうち1種または2種以上を総計で0.01~1.0%、残部Fe及び不可避的不純物からなり、結晶粒度が結晶粒度番号で5.0以上であることを特徴とするシャドウマスクに関する。

(発明の具体的説明)

次に本発明における成分の限定理由を述べる。

C; Cが0.10%を超えると熱膨張係数が高くなる。また、鉄炭化物の生成のためエッチング性が阻害されシャドウマスクに適さない。よってCは0.10%以下とする。

Si; Siは脱酸目的に添加するものであるが、0.30%を超えて含有すると合金の硬さを増し、焼鈍後の耐力の低下が十分でない。よってSiは0.30%以下とする。

Al; AlもSiと同様に脱酸目的であり、

本発明者らは、かかる点に鑑み種々の研究を行った結果、特定の組成のFe-Ni-Cr-Co系合金がこれらの要求特性を満足することを見出した。すなわち、重量%でC 0.10%以下、Si 0.30%以下、Al 0.30%以下、Mn 0.1~1.0%、Ni 30~34%、Cr 1.0~4.0%、Co 2.0~5.0%、残部Fe及び不可避的不純物からなるシャドウマスク及び重量%でC 0.10%以下、Si 0.30%以下、Al 0.30%以下、Mn 0.1~1.0%、Ni 30~34%、Cr 1.0~4.0%、Co 2.0~5.0%、残部Fe及び不可避的不純物からなり、結晶粒度が結晶粒度番号で5.0以上であることを特徴とするシャドウマスク並びに重量%でC 0.10%以下、Si 0.30%以下、Al 0.30%以下、Mn 0.1~1.0%、Ni 30~34%、Cr 1.0~4.0%、Co 2.0~5.0%にTi、Zr、Mo、Nb、B、V、Beのうち1または2種以上を総計で0.01~1.0%、残部Fe及び不可避的不純物からなるシャド

0.30%を超えて含有すると焼鈍後に十分に低い耐力が得られない。よってAlは0.30%以下とする。

Mn; Mnは脱酸目的と熱間加工性を付与する目的とで添加するが、0.1%より少ないと効果がなく、1.0%を超えて含有すると熱膨張係数が上昇し、焼鈍後の耐力の低下も十分でない。よって、その成分範囲を0.1~1.0%とする。

Ni; Niが30%より少ないと熱膨張係数が極めて高くなり、カラーブラウン管の色純度の低下につながる。Niを34%を超えて含有すると後述するCoの効果がほとんどなく、熱膨張係数が小さくならないためその成分範囲を30~34%とする。

Cr; Crは焼鈍後の耐力を低下させ、またヤング率を上昇させる。Crの含有量が1.0%より少ないと耐力の低下が十分でなく、ヤング率もほとんど上昇しない。Crを4.0%を超えて含有すると熱膨張係数が大きくなりすぎる。よって、その成分範囲を1.0~4.0%とする。

C₀; C₀は熱膨張係数を小さくし、耐力を上昇させ、ヤング率を低下させる。C₀含有量が2.0%より少ないと熱膨張係数が大きすぎ、5.0%を超えると耐力が高くなりすぎ、ヤング率が低くなりすぎる。よって、その成分範囲を2.0~5.0%とする。

Ti, Zr, Mo, Nb, B, V, Be;これらの元素はヤング率の上昇及び結晶粒の微細化を目的とし、耐共振性、耐座屈性を向上せしめる。その効果が0.01%以上で現れる。また、合計で1.0%を超えて含有すると合金が硬度を増し、その結果焼鈍後の耐力の低下が十分でなく、熱膨張係数も上昇する。よって、その成分範囲を0.01~1.0%とする。

上記のような成分からなるシャドウマスクをエッチング穿孔によりフラットマスクに加工、プレス成型前に施す焼鈍において、結晶粒度が結晶粒度番号で5.0より小さい、つまり粗大粒の場合、成型されたマスクは座屈が生じやすくなる。従って、結晶粒度を結晶粒度番号で5.0以上とする

0.15mmの冷延板としたものである。この供試材の成分を第1表に示す。この冷延板に800~1100℃×1.0分の水素焼鈍を行い、結晶粒度の調整を行い、熱膨張係数、ヤング率、0.2%耐力及び結晶粒度を測定した結果を第1表に併記した。

また、上記冷延板をエッチング穿孔によりフラットマスクとした後、上記焼鈍条件で焼鈍しプレス成型し、球面成型性を評価した。さらに成型したマスクの耐共振性、耐座屈性とカラー受像管に組立てた際の色むらの発生の有無を調査した。これらの結果も第1表に併記する。

第1表より明らかな様に本発明例1~17は全て熱膨張係数 $\alpha_{100-200}$ が $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、耐力が20kg/mm²以下であり、ヤング率も従来のFe-Ni系アンバー合金に比べ高いため、シャドウマスクとしてプレス成型性に優れ、耐共振性、耐座屈性に問題がなく、色むらの発生しない良好な結果が得られる。また、本発明例15~17については本発明例1~14に比べ焼鈍後の

ことにより、より優れたシャドウマスクが得られる。

また、シャドウマスクの製造工程としては、ブリアニール法と言われている、焼鈍-エッチング穿孔-プレス成型なる工程もあるが、このブリアニール法による工程においても、結晶粒度が結晶粒度番号で5.0以上にすることで耐共振性、耐座屈性に対して同様に良好な効果を得ることができる。

製造工程として一般法、ブリアニール法のどちらを用いるにしても焼鈍条件は望まれる焼鈍後の耐力と結晶粒度から決定されるものであるが、800℃以上の高温で5分以上の焼鈍時間が必要であり、雰囲気は純水素をはじめとする還元性雰囲気又は真空雰囲気や酸化を防ぐべく十分に速い冷却速度が必要である。

次に実施例を示し本発明を説明する。

(実施例)

供試材は真空溶解、鋳造後熱間圧延、酸洗、冷間圧延、焼鈍、冷間圧延の工程で製造し、板厚

結晶粒度が大きいため、シャドウマスクとした際に耐座屈性がやや劣る。この差は大きくないので実用上問題はないが、好ましくは結晶粒度を粒度番号で5.0以上とするのが望まれる。

比較例18はNiが少ないため熱膨張係数が大きく色むらが発生する。比較例19はNiが34%を超えるためC₀の効果がほとんど見られず熱膨張係数が大きく色むらが発生する。比較例20はCrが少ないため耐力が低下せずプレス成型性が悪い。比較例21はCrが多いため熱膨張係数が大きく色むらが発生する。比較例22はC₀が少ないため熱膨張係数が大きく色むらが発生する。比較例23はC₀が多いため耐力が高くプレス成型性が悪い。比較例24はCが高いため熱膨張係数が大きく色むらの発生があり、また、耐力が高くプレス成型性が悪い。比較例25, 26, 27はそれぞれSi, Al, Mnが高いため、熱膨張係数が大きく色むらの発生があり、また、耐力が高くプレス成型性が悪い。比較例28, 29はそれぞれ添加元素Ti及びMo, Nbを合計で

1. 0%を超えて含んでいるため、熱膨張係数が大きく色むらの発生があり、また、耐力が高くプレス成型性が悪い。比較例30はFe-Ni-Cr系アンバー合金の例であるが、Coを含まないため熱膨張係数 α_{0-100} が $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を超えており色むらが発生する。比較例31はFe-Ni系アンバー合金の例であるが、かなりの高温の焼鈍を施しても耐力が低下せず、また、ヤング率も低いいためプレス成型性、耐共振性、耐座屈性に劣っている。

以上いずれも比較例においては、本発明に比べ諸特性において劣っているのが分かる。

(効果)

本発明に基づくシャドウマスクから製造したカラー受像管においては製造性が良好でしかも色純度の低下のない良好なものが得られ、今日の高精細度化が進む中でシャドウマスク材として著しく優れたものである。

以下余白

gain size number > 5.0 Thermal Expansion coeff.

表 1

試料 No.	化 学 成 分 (重量%)									焼 鈍 後 の 特 性				シャドウマスク特性				
	C	Si	Al	Mn	Ni	Cr	Co	その他の添加元素	Fe	熱膨張係数 α_{0-100} ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	0.2%耐 力 (kg/mm^2)	ヤング率 (kg/mm^2)	結晶粒度 (G.S.No.)	プ レ ス 成 型 性	耐共振性	耐座屈性	色むらの 発生の有無	
本 発 明 例	1	0.01	0.11	0.01	0.28	30.8	1.8	4.3	—	残	2.8	19.3	16000	9.0	良	良	良	無
	2	0.01	0.18	0.01	0.41	32.1	2.0	3.8	—	残	2.1	19.0	15500	9.0	良	良	良	無
	3	0.01	0.09	0.04	0.45	32.1	2.0	2.6	—	残	2.9	15.5	16300	6.0	良	良	良	無
	4	0.02	0.16	0.01	0.34	32.3	2.2	4.5	—	残	2.8	18.0	15800	8.0	良	良	良	無
	5	0.01	0.01	0.02	0.21	33.6	2.0	4.7	—	残	2.7	18.8	15000	9.0	良	良	良	無
	6	0.02	0.21	0.02	0.18	31.8	2.0	3.9	Ti 0.15	残	2.2	19.2	14900	9.5	良	良	良	無
	7	0.01	0.25	0.12	0.47	32.0	2.3	4.2	Zr 0.05	残	2.3	19.2	15200	9.5	良	良	良	無
	8	0.07	0.10	0.20	0.43	32.3	1.8	4.0	Mo 0.78	残	2.7	19.4	15500	9.5	良	良	良	無
	9	0.02	0.05	0.15	0.63	32.1	2.1	4.1	Nb 0.33	残	2.3	19.3	15300	9.5	良	良	良	無
	10	0.01	0.11	0.02	0.19	32.0	2.5	4.0	S 0.06	残	2.4	19.1	15300	9.5	良	良	良	無
	11	0.01	0.25	0.01	0.77	31.9	1.9	4.3	V 0.28	残	2.2	19.1	15200	9.5	良	良	良	無
	12	0.01	0.20	0.01	0.22	31.7	2.0	3.7	Ba 0.45	残	2.4	19.2	15500	9.5	良	良	良	無
	13	0.02	0.18	0.01	0.45	32.4	2.1	4.2	Mo 0.55 Nb 0.25	残	2.6	19.6	15700	9.5	良	良	良	無
	14	0.01	0.14	0.05	0.68	32.0	1.8	4.0	Ti 0.30 Mo 0.45	残	2.7	19.6	15600	9.5	良	良	良	無
	15	0.01	0.10	0.01	0.41	32.1	2.0	3.8	—	残	2.2	13.9	15300	4.0	良	良	良	やや劣る
	16	0.02	0.08	0.02	0.18	31.8	2.0	3.9	Ti 0.15	残	2.2	14.2	14900	4.5	良	良	良	やや劣る
	17	0.02	0.16	0.01	0.45	32.4	2.1	4.2	Mo 0.55 Nb 0.25	残	2.7	14.5	15500	4.5	良	良	良	やや劣る
比 較 例	18	0.01	0.18	0.01	0.22	28.5	1.0	3.3	—	残	12.4	14.0	18500	8.5	良	良	良	有
	19	0.01	0.20	0.01	0.43	35.5	2.0	4.0	—	残	3.3	23.2	13700	8.0	不	良	良	有
	20	0.02	0.21	0.02	0.41	31.8	0.7	2.5	—	残	2.5	24.2	16500	8.0	不	良	良	有
	21	0.02	0.13	0.01	0.45	32.0	4.0	3.9	—	残	4.2	18.0	16000	9.0	良	良	良	有
	22	0.01	0.10	0.01	0.37	32.3	2.3	1.5	—	残	4.5	16.3	16000	9.0	良	良	良	有
	23	0.03	0.08	0.02	0.40	32.4	2.4	4.0	—	残	2.7	21.4	14000	8.5	不	良	良	有
	24	0.25	0.15	0.01	0.23	32.1	1.9	2.2	—	残	4.1	20.8	15800	9.5	不	良	良	有
	25	0.01	0.44	0.01	0.35	31.9	2.0	3.1	—	残	3.3	21.2	15200	9.0	不	良	良	有
	26	0.01	0.13	0.38	0.42	32.5	2.0	3.0	—	残	3.2	20.8	15200	9.0	不	良	良	有
	27	0.02	0.22	0.01	1.78	32.3	2.1	4.2	—	残	3.5	21.5	15000	9.0	不	良	良	有
	28	0.01	0.11	0.01	0.40	32.0	2.1	3.8	Ti 2.0	残	4.6	24.7	15200	9.5	不	良	良	有
	29	0.02	0.14	0.02	0.38	31.8	2.7	3.5	Mo 1.30 Nb 0.55	残	4.5	23.1	15300	9.5	不	良	良	有
	30	0.01	0.12	0.01	0.42	36.0	2.0	—	—	残	3.8	17.8	17000	8.5	良	良	良	有
	31	0.01	0.10	0.01	0.45	35.6	—	—	—	残	1.5	24.0	14000	3.5	不	良	不	良